

# Procedimiento biotecnológico para la recuperación de Cr (III) de los efluentes de curtición\*

R. Amils<sup>1</sup>; N. Rodríguez<sup>1</sup>; J. Lalueza<sup>2</sup>; A. Rius<sup>2</sup>; Ll. Ollé<sup>2</sup>; R. Puig<sup>2</sup> y J. Font<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Centro de Biología Molecular. Universidad Autónoma de Madrid

<sup>2</sup>Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial d'Igualada – Escuela de Tenerife

## Resumen

**H**oy por hoy las aguas residuales de los procesos de curtición, donde el cromo se encuentra presente en cantidades significativas, pueden tratarse por métodos físico-químicos y la eliminación de este metal es considerable. Existen otras etapas, posteriores a la curtición propiamente dicha, donde el cromo se encuentra en cantidades importantes pero donde no es posible aplicar el método físico-químico de eliminación y sin embargo generan efluentes con un contenido en cromo considerable. Como consecuencia, en las depuradoras donde se tratan, se obtienen fangos con elevado contenido de este metal cosa que comporta su destino a vertederos especiales. Es evidente pues que en este caso el disponer de una tecnología para eliminar el cromo de dichas aguas residuales sería de gran interés.

**Palabras clave:** aguas residuales, cromo(III), biotecnología, hongos acidófilos.

## Introducción

Las aguas residuales en la industria de curtidos son una de sus principales preocupaciones. Con los métodos actuales de producción es difícil disminuir su carga contaminante y por tanto cumplir con las exigencias, cada vez más restrictivas de las administraciones.

Uno de los puntos donde quizás sea posible actuar sería el de la reducción de cromo en las aguas residuales. Para llegar a cumplir con los límites legislativos que previsiblemente se implantaran en un futuro próximo se requiere el desarrollo de nuevas estrategias de tratamiento, ya que las utilizadas hoy en día no resolverán el problema de manera adecuada.

Estas técnicas se fundamentan en la capacidad de bioadsorción por carga de las envolturas celulares de los

## Summary «Chromium (III) recovery from tanning effluents by biotechnology»

**C**hromium(III) found in significative amounts in wastewaters from tanning processes can be removed by traditional means. In the post-tanning steps, where chromium is found in low quantities, these traditional methodologies are not useful. Because of this, chromium is found finally in the sludge of wastewater treatment plants. So, it is clear that a technology allowing to eliminate the chromium from these wastewaters should be of great interest.

**Keywords:** wastewaters, chromium(III), biotechnology, acidophilic fungi.

microorganismos que se desarrollan en las plantas de tratamiento aerobio de aguas.

Como consecuencia del enriquecimiento en cromo estos fangos, que tiene a su vez un alto contenido en materia orgánica, no pueden destinarse a usos agrícolas como abono y han de acumularse en vertederos específicos.

En la figura 1 se muestra un esquema de las etapas del proceso de curtidos que generan aguas residuales que contienen cromo(III).

Las aguas residuales de las etapas de curtición y escudrido son las que contienen una concentración más elevada de cromo(III) y pueden ser tratadas mediante un procedimiento de precipitación-redisolución para recuperar el cromo y reutilizarlo. Este proceso está brevemente descrito en el apartado siguiente y es el que se

\*Comunicación presentada en el XXVIII Congreso de la IULTCS, celebrado en Florencia (Italia), del 9 al 12 de marzo del 2005.

Recibido: 12/12/05.



están siguiendo en la actualidad las empresas curtidoras de Igualada. Sin embargo, para las etapas posteriores (recromado y sucesivas) no es posible recuperar el cromo mediante este proceso y dichas aguas residuales se tratan frecuentemente junto con aguas residuales urbanas en depuradoras físico-químicas y biológicas. El resultado es unos fangos con contenidos en cromo(III) muy superiores a los deseables para utilizar dichos fangos en agricultura. Por este motivo es interesante disponer de algún proceso para recuperar el cromo(III) de dichos efluentes.

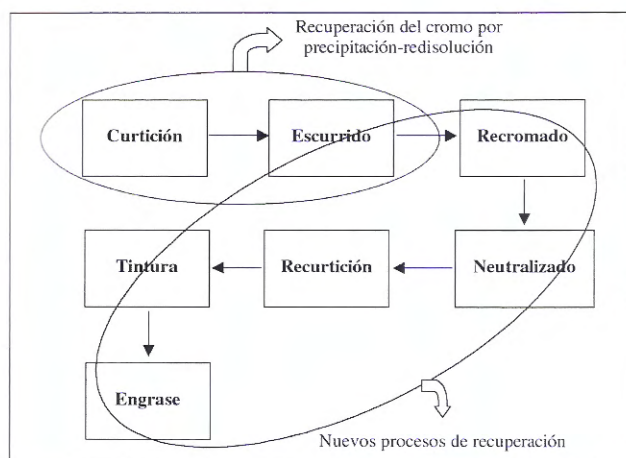


Figura 1. Esquema de las etapas del proceso de curtición que generan aguas residuales con Cr.

## La recuperación del cromo de las aguas residuales de curtición

Las aguas residuales que se generan en las etapas de curtición y escurrido pueden ser tratadas mediante un proceso de precipitación-redisolución basado en las siguientes etapas:

- Pretratamiento: Consiste en un tamizado inicial para separar los sólidos suspendidos (normalmente restos de piel).
- Homogenización mediante agitación de los licores de distintas procedencias.
- Tamizado fino para separar los sólidos suspendidos de tamaño reducido.
- Tratamiento físico-químico:
  - Mezcla rápida del licor de cromo e hidróxido sódico, controlando el pH para facilitar la precipitación del hidróxido de cromo(III).
  - Floculación en un tanque de agitación lenta para facilitar la formación de flóculos del  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .
- Filtración en un filtro-prensa para la separación de la fracción sólida (hidróxido de cromo(III)) de la fracción líquida que se puede reutilizar en las empresas en diversas fases del proceso de curtición.
- Disolución: la fracción sólida se trata con ácido sulfúrico en un tanque agitado, disolviéndose el hidróxido y obteniéndose una disolución de sulfato básico de cromo (III).
- Mezcla de la disolución de cromo con tierras de diatomeas.

- Filtración en filtro-prensa para obtener por un lado una disolución de cromo de alta calidad y un residuo sólido de tierras de diatomeas con impurezas.

La planta de Recrisa en Igualada que lleva a cabo este proceso tiene una capacidad nominal de 70 metros cúbicos al día, equivalentes a una masa de unos 420 kg de óxido de cromo(III), suponiendo una disolución de entrada de pH entre 3 y 4 y una concentración de 3-10 gramos de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  / litro (concentración promedio de 0,6% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ).

Este tratamiento se aplica a los licores de curtición y escurrido. Sin embargo, como se ha comentado, existen otras etapas que generan efluentes con un cierto contenido en cromo (III) menor que las aguas de curtición y escurrido y que no es posible tratarlas mediante el proceso de precipitación-disolución. En el caso de Igualada estas aguas residuales, en el momento en que se comenzó a hacer este estudio, se mezclaban con aguas residuales urbanas y eran tratadas conjuntamente en la Estación Depuradora de Aguas Residuales de Vilanova del Camí. Para valorar la cantidad de cromo que contenían estas aguas residuales se analizaron los efluentes de entrada y fangos de la depuradora, obteniéndose los siguientes resultados:

	ppm Cr	m <sup>3</sup> / día	kg Cr / día
Agua de entrada	14	17-18 * 10 <sup>3</sup>	240

	mg Cr / Kg fango	Tn fango / día	kg Cr / día
Fangos	9-10 * 10 <sup>3</sup>	20-22	220

Estos resultados mostraron que efectivamente una cantidad significativa de cromo se elimina por las aguas residuales de las empresas de curtidos sin poder ser recuperado, y que finalmente se encuentra mayoritariamente en los lodos de la depuradora haciéndolos inutilizables para compostaje o como fertilizante, debiendo ser depositados en vertederos de residuos.

## Una nueva propuesta para recuperar el cromo basada en la biotecnología

El objetivo del proyecto que se presenta es el de desarrollar una nueva metodología para recuperar el cromo de las aguas residuales de las que no puede ser recuperado por el método tradicional de precipitación-redisolución.

Esta nueva metodología está basada en técnicas biotecnológicas<sup>2,3</sup> y se pretende tratar las aguas residuales mediante una técnica basada en el secuestro específico del cromo por hongos acidófilos<sup>4</sup> para posteriormente proceder a su separación.

Para llevar a cabo el proyecto se cuenta con la financiación de las siguientes empresas:

Curtidos Fontanellas y Martí, Curtidos Codina, Dervova, Vivapel y Curtidos Julbe.



El proyecto está cofinanciado por el Ministerio de Ciencia y Tecnología mediante el programa Profit FIT-140100-2002-151 y FIT-140100-2003-54.

El desarrollo del mismo comporta varios objetivos parciales a alcanzar en varias etapas:

- estudio de los diagramas de flujo de los efluentes de las industrias participantes, y análisis de las propiedades físico-químicas de los mismos,
- el screening sistemático de la capacidad de resistencia y secuestro a soluciones de Cr(III), así como de su especificidad, de hongos acidófilos
- selección de hongos que presenten un perfil de resistencia a metales y especificidad de secuestro a Cr(III), para probarlos en aguas residuales reales de la industria.
- estudio de la recuperación del cromo secuestrado por los hongos acidófilos para su posterior reutilización;
- evaluación de las posibilidades que esta tecnología alternativa pueda ofrecer a la industria de la piel y protección de los resultados de la investigación desarrollada.

## Resultados de los primeros ensayos realizados

Etapas a). Se han caracterizado mediante el análisis de diversos parámetros físico-químicos las aguas residuales de las etapas del proceso en los cuales se puede encontrar cromo(III).

Etapas b). El screening sistemático ha consistido en una serie de pruebas para determinar cuáles son los hongos acidófilos que presentan unas características más adecuadas para su posterior estudio. Estos ensayos se han realizado con disoluciones sintéticas de cromo(III). En la Tabla 1 se muestra un resumen de algunos de los datos más interesantes obtenidos hasta el momento para algunos de los aislados:

**Tabla 1.** Resistencia a Cr<sup>3+</sup> y capacidad de secuestro de distintos aislados de Río Tinto

Aislado	resistencia	secuestro (%)
<i>Penicillium</i> sp. Y25	400mM	—
<i>Penicillium</i> sp. V80	200mM	75% (100 mM)
<i>Hormonema</i> sp. Y12	200mM	35% (200 mM)
<i>Penicillium</i> sp. P30	200mM	—
<i>Scytalidium</i> sp. O64	200mM	—
<i>Aspergillus</i> sp. P51	100mM	95% (10 mM)
<i>Penicillium</i> sp. P54	100mM	63% (100 mM)
<i>Penicillium</i> sp. O26	100mM	39% (100 mM)
<i>Scytalidium</i> sp. V86	100mM	37% (50 mM)
<i>Nodulisporium</i> sp. V58	100mM	28% (100 mM)
<i>Nigrospora</i> sp. V12	100mM	—
<i>Penicillium</i> sp. V77	100mM	—
(100 mM Cr = 7,6 g Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /L)		

Como se puede ver existe un elevado número de hongos acidófilos capaces de resistir concentraciones mayores que las existentes en los efluentes de la industria de curtición (< 50mM) y con capacidades de secuestro específico de Cr(III) de interés para este proyecto. Se puede concluir a partir de los resultados obtenidos que existen ya posibles candidatos para la optimización del proceso de secuestro específico de Cr(III). En este momento se está continuando la realización del screening.

Etapas c-d). Se ha procedido a la selección de hongos que presenten un perfil de resistencia a metales y especificidad de secuestro a Cr(III) a partir de los resultados obtenidos en la etapa anterior.

El reto principal de esta fase que se está llevando a cabo actualmente consiste en los siguientes puntos:

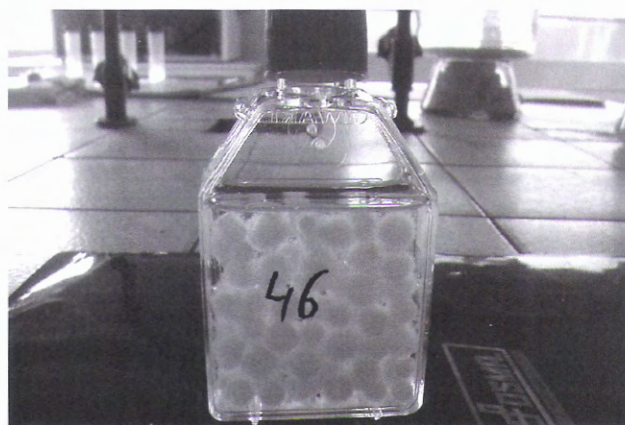
- exponer los hongos para su crecimiento a concentraciones cada vez superiores de disoluciones de licor de cromo (inducción).
- exponer los hongos para su crecimiento a aguas procedentes del proceso de curtición.
- estudiar la capacidad de los hongos de secuestrar el cromo(III).

En la figura 1 se muestra una fotografía del incubador en el cual se realiza el crecimiento de los hongos.



**Figura 1.** Detalle del incubador.

En la figura 2 se muestra un detalle de uno de los hongos una vez ya desarrollados.



**Figura 2.** Detalle de uno de los hongos utilizados para el estudio.



Con algunos de los hongos seleccionados se ha empezado a trabajar, a nivel de laboratorio, con soluciones de licor de cromo y con baños de recurtición diluidos a las concentraciones de trabajo. En ambos casos se ha asegurado la no existencia de ningún fungicida que pueda distorsionar los resultados de crecimiento.

Paralelamente se está llevando a cabo un estudio, con uno de los hongos seleccionados a nivel de laboratorio, a nivel planta piloto. Los primeros resultados obtenidos manifiestan un buen comportamiento del microorganismo en cuestión y los porcentajes de recuperación son aceptables.

Cabe destacar que habrá que realizar nuevos estudios a nivel planta piloto para poder confirmar los resultados.

Una vez corroborados los resultados se empezará a trabajar en la recuperación del cromo.

### Conclusiones y perspectivas de futuro

Los hongos se desarrollan en medio ácido y en presencia de cromo y después de la inducción al medio son capaces de secuestrarlo y por lo tanto de eliminarlo del medio. De los primeros estudios realizados se deduce que existen posibilidades para su aplicación a aguas residuales de curtición.

Una vez conocido el proceso de secuestro de cromo en condiciones del todo favorables para el desarrollo del hongo es necesario probar con aguas procedentes de procesos de curtición directos de fábrica y estudiar cual

de estos hongos es capaz de desarrollarse sin verse afectado por los aditivos y condiciones de los diferentes procesos. Después deberá estudiarse la viabilidad económica y medioambiental del proceso.

### Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento recibido del Ministerio de Ciencia y Tecnología (Profit FIT-140100-2002-151 y FIT-140100-2003-54) y de las empresas:

Curtidos Fontanellas y Martí  
Curtidos Codina  
Dernova  
Vivapel y  
Curtidos Julbe

### Bibliografía

1. Orden 28/V/1998 sobre fertilizantes y afines, y Propuesta de Decreto sobre la calidad del compost de la Generalitat de Catalunya sobre fertilizantes y afines.
2. Durán, C., Marín, I., Amils, R. (1999) Specific metal sequestering acidophilic fungi. En "Biohydrometallurgy and the Environment toward the Mining of the 21<sup>st</sup> century", vol B, Amils, R. and Ballester, A. (eds.), Elsevier, Amsterdam, pp. 521-530.
3. Amils, R., Ballester, A. (eds.) (2001) Special Issue "Biohydrometallurgy and the Environment toward the Mining of the 21<sup>st</sup> century", Hydrometall., **39**: 125-417.
4. Durán, C., Sargeant, C., Rodríguez, N., Amils, R. (2001) Specific Cr(III) sequestering using an acidophilic fungal isolate. En "Biohydrometallurgy. fundamentals, technology and sustainable development", Ciminelli, V.S.T., Elsevier, Amsterdam.



**datahousing.net**  
por vallesdigital.com